

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日:

2004年5月6日(06.05.2004)

PCT

(10) 国际公布号:

WO 2004/037413 A1

(51) 国际分类号: B01J 29/08, 37/00, C01B 39/24, C10G 47/02

(21) 国际申请号: PCT/CN2003/000910

(22) 国际申请日: 2003年10月28日(28.10.2003)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权: 02146614.9 2002年10月28日(28.10.2002) CN

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 中国石油化工股份有限公司(CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区惠新东街甲6号, Beijing 100029 (CN)。中国石油化工集团公司石油化工科学研究院(RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCESSING, SINOPEC) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路18号, Beijing 100083 (CN)。

(72) 发明人;及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 杜军(DU, Jun) [CN/CN]; 李峥(LI, Zheng) [CN/CN]; 达志坚(DA, Zhijian) [CN/CN]; 何鸣元(HE, Mingyuan) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路18号, Beijing 100083 (CN)。

(74) 代理人: 中国专利代理(香港)有限公司(CHINA PATENT AGENT (H.K.) LTD.); 中国香港湾仔港湾道23号鹰君中心22字楼, Wanchai, Hong Kong Special Administrative Region (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: PETROLEUM HYDROCARBON CRACKING CATALYST THAT CONTAINS RARE EARTH ZEOLITE Y AND ITS PREPARATION

(54) 发明名称: 一种含稀土 Y 型沸石的石油烃裂化催化剂及其制备方法

(57) Abstract: The present invention relates to a petroleum hydrocarbon cracking catalyst that contains rare earth zeolite Y and its preparation. It is characterized that the said rare earth containing zeolite Y has an intracrystalline rare earth content of 4-15 wt.% on the basis of rare earth oxide, an original unit cell constant of 2.440-2.465nm, and a balanced unit cell size greater than 2.435nm after being aged under severe conditions of 100% steam at 800 °C for 17 hours. The process for preparing the catalyst comprises drying the rare earth-containing zeolite Y so that its water content is less than 10wt.%; introducing gaseous silicon tetrachloride carried by dry air in a silicon tetrachloride to zeolite Y weight ratio of 0.1-0.9:1; purging with dry air after reacting; and washing with decationized water to remove the residual soluble by-products to get the said rare earth containing zeolite Y; then mixing it with the raw materials that contains clay and binder; beating, spray drying and shaping. The catalyst can lowered the zeolite usage by 5-25% comparing with the catalyst for cracking the heavy oils and reducing olefins prepared by the prior art. It has high activity and hydrothermal stability, strong heavy oil transform power, and good gasoline, dry gas, and coke selectivity. And in the product, the olefin content in the gasoline may be lowered effectively.

(57) 摘要

本发明公开了一种含稀土 Y 型沸石的石油烃裂化催化剂及其制备方法, 该催化剂的特征在于所说的稀土 Y 型沸石, 以 RE_2O_3 计, 晶内稀土含量为 4-15 重%, 初始晶胞常数为 2.440-2.465nm, 催化剂经 800°C/17 小时、100% 水蒸汽老化后平衡晶胞常数为 2.435nm 以上。该催化剂是将含稀土的 Y 型沸石进行干燥处理, 使其含水量低于 10 重%后, 按照四氯化硅: Y 型沸石 = 0.1~0.9: 1 的重量比, 通入干燥空气携带的四氯化硅气体反应后, 用干燥空气吹扫并用脱阳离子水洗涤除去可溶性副产物后得到上述稀土 Y 型沸石, 再与包括粘土和粘结剂在内的原料混合打浆后, 喷雾干燥成型制得。该催化剂较现有技术制备的用于重油和降烯烃催化剂, 可降低 5~25 重%的沸石用量, 具有活性好、水热稳定性高、重油转化能力强、汽油、干气、焦炭选择性好的特点且所得产物汽油中的烯烃含量可有效降低。

一种含稀土 Y 型沸石的石油烃裂化催化剂及其制备方法

技术领域

本发明是关于一种石油烃裂化催化剂及其制备方法，更进一步地说是关于一种含稀土 Y 型沸石的石油烃裂化催化剂及其制备方法。

背景技术

随着原料油的日益变重，环保意识的不断增强，对烃类加工产品质量的要求越来越苛刻。80 年代汽油无铅化的进程促进了催化裂化工艺和催化剂的发展，高硅 Y 型沸石及各种高辛烷值的催化剂和助剂应运而生，把廉价的重油转化成高附加值的轻质产品。

劣质渣油的加工一直是炼油界所关注的问题，如何在加工劣质渣油的基础上，在多掺炼渣油的情况下，生产出轻质油收率高，烯烃含量少，硫含量少、环境友好的燃料，这是当前急待解决的重大问题。

自 USP3293192 及 in Society of Chemical Engineering (London) Monograph Molecular Sieves, P.186 (1968) by C.V. MC. Daniel and P.K. Maher 提出水热脱铝法制备高硅 Y 型沸石以来，水热法制备高硅 Y 型沸石一直被广泛应用。US3,442,715 提出脱铝 Y 型沸石 (DAY)、US3,449,070 提出超稳 Y 型沸石 (USY)、US4,51,694 和 US4,401,556 提出超稳疏水性 Y 型沸石等等。由于超稳 Y 型沸石 (USY) 硅铝比高、水热稳定性好、氢转移活性低、焦炭选择性好，能加工重油制备高辛烷值催化剂而得到广泛应用和发展。

但是随着重油加工的深入发展，高硅超稳 Y 型沸石仅仅依靠其硅铝比高、水热稳定性好、氢转移活性低的特性，已不能适应重油的日益劣质化，不能满足环境保护对催化裂化清洁燃料的需求。这就迫切需要水热稳定性好、活性水平高，同时又具备良好

的氢转移活性、稳定性及焦炭选择性，而且在加大重油转化能力的同时，能有效降低汽油中的烯烃和硫含量的沸石。

为了提高高硅 Y 型沸石的活性水平，US4,840,724 采用稀土离子交换的方法，以有效提高超稳 Y 型沸石中的稀土含量。但是
5 由于水热法制备高硅 Y 型沸石 (USY) 工艺是多次水热交换，多次高温焙烧，在脱铝补硅过程中，产生许多脱铝空穴，而这些空穴又不能及时被骨架上迁移出的硅补上，往往造成沸石的晶格塌陷，由此所产生的 Si、Al 碎片易堵塞沸石的孔道，不易被清除，至使其稀土离子的交换度不高。经几交几焙高温处理后，稀土超
10 稳 Y 型沸石 REUSY 中，稀土含量以 RE_2O_3 表示，最高 RE_2O_3 含量仅为 3 重%左右，如此低的 RE_2O_3 含量，远远满足不了深度加工劣质原料油对催化剂高裂化活性及其良好氢转移活性稳定性的要求。

为了提高 Y 型沸石的活性水平，针对这一缺陷，人们又利用 NaY 沸石交换容量大的特点，采用多次交换稀土离子和多次高温
15 焙烧的方法，来提高沸石中的稀土含量，制备出高稀土含量的 REHY 和 REY，在 REHY 中 RE_2O_3 含量可提高到 6~16 重%左右，在 REY 中 RE_2O_3 含量可提高到 8~20 重%左右，能满足提高沸石氢转移活性的要求，实现提高裂化活性的目的。

但是，由于采用多次铵离子和稀土离子交换、多次高温焙烧
20 的水热处理方法，往往造成 REY、REHY 沸石的晶格塌陷，由此所产生的 Si、Al 碎片易堵塞沸石的孔道；而不易被清除的 Si、Al 碎片，又阻碍了稀土离子 (RE^{3+}) 有效的向沸石 β 笼位迁移。REHY 和 REY 沸石存在着一个致命的缺陷，就是初始晶胞不易收缩，硅铝比低，晶胞常数在 2.470nm 左右，沸石骨架结构不稳定，造成
25 所制备的催化剂的初始裂化活性及氢转移初活性高，但在装置中易失活，水热稳定性差，平衡活性低，作为活性组元的 Y 型沸石的平衡晶胞常数低。在生产过程中往往出现催化剂活性水平迅速下降，氢转移初活性易丧失，焦炭选择性差，需要大量不断地增补新鲜催化剂以维持活性水平。由于催化剂的裂化活性稳定性
30 差，氢转移活性稳定性差，在石油烃生产加工中，使催化剂的损

耗量增大，焦炭产率高，装置操作不平稳；不能很好的深度加工劣质原料油，达不到生产环境友好燃料及降低汽油中烯烃的目的。

5 发明内容

本发明的目的是针对上述现有技术的不足，提供一种适合加工劣质原料油，能生产环境友好燃料、降低汽油烯烃含量的含稀土 Y 型沸石的石油烃裂化催化剂并提供该催化剂的制备方法。

10 本发明提供的含稀土 Y 型沸石的石油烃裂化催化剂，特征在于其中所说的稀土 Y 型沸石，以 RE_2O_3 计，晶内稀土含量为 4~15 重%、优选 6~12 重%，初始晶胞常数为 2.440~2.465nm、优选 2.445~2.460 nm、更优选 2.450~2.458nm，经 800℃/17 小时、100% 水蒸汽老化后的平衡晶胞常数大于 2.435nm、优选大于 2.440nm，更优选大于 2.445nm。

15 本发明提供的催化剂中，所说的稀土 Y 型沸石含量为 10~50 重%，优选 15~40 重%，更优选 15~35 重%。

本发明提供的催化剂中，所说的稀土 Y 型沸石，具有较高的骨架硅铝比，硅铝比为 6~20，优选 8~15，更优选 8.3~8.8；氧化钠含量小于 1.0 重%，优选在 0.5 重%以下。

20 本发明提供的催化剂中所说的稀土 Y 型沸石，孔道畅通，稀土离子 (RE^{3+}) 能有效地从超笼向 β 笼迁移，有更多的稀土离子 (RE^{3+}) 进入沸石的 β 笼位中，可有效地提高沸石的晶胞结构稳定性，经苛刻条件老化处理后， β 笼位的稀土依然能大量保留，形成稳定的羟基结构，体现在 800℃/17h, 100% 水蒸汽老化处
25 理后，平衡晶胞常数依然保持在大于 2.435nm，甚至大于 2.440nm 的水平；因沸石初始晶胞常数的不同，其平衡晶胞常数在 2.435nm~2.455nm 之间变化，具有明显的结构稳定性特征。由于结构稳定，沸石的差热崩塌温度在 1000℃ 以上，优选差热崩塌稳定在 1000~1056℃。

30 从红外测定羟基结构图中发现，归属于 β 笼位的羟基结构

3540 cm^{-1} 特征峰明显强于REY沸石和REHY沸石；从红外测定沸石的B酸酸性图中发现，B酸酸性远远高于REHY、REY，酸性稳定性明显强于REHY、REY。例如，从附图1可以看出，催化剂经800 $^{\circ}\text{C}$ /17h, 100%水蒸汽条件老化后， RE_2O_3 含量为10重%的本发明催化剂中采用的稀土Y型沸石（RHSY），其处于3540 cm^{-1} 位附近的 β 笼羟基结构峰，明显强于 RE_2O_3 含量为16.6重%的REY沸石，更明显强于 RE_2O_3 含量为13.6重%的REHY沸石；从附图2可以看出，RHSY沸石的B酸酸性远远高于REHY和REY。

本发明催化剂中的稀土Y型沸石，克服了REUSY沸石稀土离子交换度低和REY、REHY初始晶胞大、差热崩塌温度低、 Na_2O 含量高、水热稳定性差的缺陷，不但具有REUSY初始晶胞小、硅铝比高、水热稳定性好的优点，而且具有REY和REHY稀土含量高、氢转移活性好的优点；同时又克服了REY、REHY及REUSY沸石共同具有的平衡晶胞常数低、结构稳定性差的缺陷。

本发明所提供的催化剂中，还可以加入MFI结构的沸石作为活性组分，所说的MFI结构分子筛为选自ZSM-5或与其同属MFI结构中的一种或多种的分子筛，如CN1052290A、CN1058382A、CN1147420A、CN1194181A中所公开的含稀土的五元环高硅沸石（简记为ZRP）。该沸石是以含（以氧化物计）稀土2~23重%和含钠低于5.0重%的REY或REHY沸石为晶种合成的。所说的MFI结构沸石的加入量与稀土Y型沸石的重量比为0.01~0.5。

本发明还提供了该含稀土Y型沸石的石油烃裂化催化剂的制备方法，其特征在于该方法含有如下步骤：

（1）将含稀土的Y型沸石进行干燥处理，使其水含量低于10重%后，按照四氯化硅：Y型沸石=0.1~0.9：1的重量比，通入干燥空气携带的四氯化硅气体，在温度150~600 $^{\circ}\text{C}$ 下，反应10分钟至6小时，反应后，用干燥空气吹扫5分钟至2小时，用脱阳离子水洗涤除去沸石中残存的可溶性副产物，所说的可溶性副产物为 Na^+ 、 Cl^- 、 Al^{3+} 、 Si^{4+} 等，其中主要指 Na^+ 、 Cl^- 、 Al^{3+} ；

（2）将包括10~50重%、优选15~40重%的步骤（1）得

到的稀土 Y 型沸石，10~60 重%、优选 15~40 重%的粘结剂和 2~75 重%、优选 20~60 重%的粘土在内的原料混合打浆，喷雾干燥成型。

本发明所提供的制备方法中，步骤（1）为所说的稀土 Y 型沸石的制备过程，本发明人在中国申请号为 01115612.0 的申请中对该过程进行了描述，该过程是利用 SiCl_4 气相化学法，充分发挥了气态物质易于扩散的特性，将动力学半径为 0.687nm 的 SiCl_4 以气态形式引入沸石孔道内，有效结合 NaY 沸石离子交换容量大的特性进行脱铝补硅同晶取代反应。

在步骤（1）中所说的含稀土的 Y 型沸石原料，可以是工业上普遍采用的 REY 和 REHY 沸石，也可以是 NaY 沸石经稀土交换后所得的产物。

一般地说，所说的 REHY 沸石，其稀土含量以 RE_2O_3 计为 6~16 重%， Na_2O 含量大于 4 重%；所说的 REY 沸石，其稀土含量以 RE_2O_3 计为 10~18 重%， Na_2O 含量大于 2 重%；所说的 NaY 沸石经稀土交换的过程如下：采用硅铝比大于 3.5 的 NaY 沸石与氯化稀土水溶液按照 $\text{NaY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:0.1 \sim 0.25:5 \sim 15$ 的重量比，在 $\text{PH} > 3.5$ ，温度 80~90℃的条件下，进行稀土交换 30~60 分钟，经或不经干燥得到。

本发明所说的催化剂的制备方法中，步骤（1）中所说的稀土 Y 型沸石所用的 REHY、REY 原料或经氯化稀土水溶液交换后的 NaY 沸石，它们在反应前都须经过干燥处理，使其水含量 < 10 重%，最好为 < 5 重%。

本发明提供的催化剂的制备方法中，步骤（2）中所说的粘结剂选自拟薄水铝石、铝溶胶、硅溶胶、磷铝胶中的一种或是以其中两个或两个以上的组合，其中优选双铝粘结剂，其中的拟薄水铝石与铝溶胶的重量比例为 10~40:0~30，优选 15~25:2~25。在使用双铝粘结剂时，酸化拟薄水铝石的酸铝重量比为 0.1~0.6:1、优选 0.15~0.35:1，一般为加入盐酸酸化，在 40~90℃老化 0.5~6 小时，经酸化老化后，拟薄水铝石可与铝溶胶或

磷铝胶混合使用。

本发明提供的催化剂的制备方法中，所说的粘土是裂化催化剂基质常用的粘土，如高岭土、多水高岭土、蒙脱土、膨润土或海泡石等。

- 5 本发明提供的制备方法中，所说的催化剂是将包括沸石、粘土、粘结剂等在内的原料，经常规方法混合打浆，均质后，在入口温度 $550 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 、出口温度 $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 条件下，喷雾干燥成型的。

- 10 本发明提供的催化剂，可用于各种原料油，特别是劣质原料油，如各种渣油（重油）的加工。所说的各种渣油，主要包括全常压渣油、馏分油掺常压渣油和馏分油掺减压渣油等类型。

- 15 本发明提供的催化剂，与现有技术采用 REUSY、REHY、REY 以及 P-REHY 为活性组分的催化剂相比，具有活性好、水热稳定性高、重油转化能力强，汽油、干气、焦炭选择性好的特点；由于具有良好的氢转移活性，所得产物汽油中的烯烃含量可有效降低；较现有技术制备的用于重油和降烯烃催化剂，可降低 $5 \sim 25\%$ 的沸石用量。

附图说明

- 20 图 1 为催化剂中所用沸石经 $800^{\circ}\text{C}/17\text{h}$ 、 100% 水蒸汽老化后的红外羟基结构图。

图 2 为催化剂中所用沸石经 $800^{\circ}\text{C}/17\text{h}$ 、 100% 水蒸汽老化后的 B 酸变化图。

图 3 为催化剂经老化后 BET 比表面变化图。

- 25 具体实施方式

下面的实例将对本发明作进一步的说明。

在实例与对比例中，样品的羟基谱图、酸性变化图采用红外光谱法测定。

- 30 在实例中，样品的 RE_2O_3 、 Al_2O_3 含量用荧光分析法测定；比表面和孔体积是用低温氮吸附法测定。

轻油微反评价以 235 ~ 335℃大港轻柴油为原料，剂油比 3.2，重量空速 16h^{-1} ，温度为 460℃。

重油微反评价条件为：反应温度 482℃，剂油比 4。

5 实例 1 ~ 7 说明本发明提供的催化剂中的稀土 Y 型沸石的制备过程和物化参数。

实例 1

将固含量为 85% 的 NaY 沸石（齐鲁石化公司周村催化剂厂，硅铝比为 4.0，晶胞常数为 2.473nm，氧化铝为 24.8%，氧化钠为 16%），在 80 - 90℃条件下，按 $\text{NaY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.21:10$ 的比例，进行稀土交换 60 分钟，干燥为含水量为 <10%，使 RE_2O_3 的含量为 16%，其中 La_2O_3 为 4.16%， Ce_2O_3 为 8.16%，其它稀土氧化物的含量为 3.68%。按 $\text{NaY}:\text{SiCl}_4=1:0.4$ 的比例，用干燥空气携带 SiCl_4 于 550℃反应 120 分钟，用干燥空气吹扫 20 分钟后，洗涤过滤，以除去沸石中的 Cl^- 和 Na^+ ，得到样品，编号为 RHSY-1。其物化性质列于表 1 中。

实例 2

将固含量为 75% 的 NaY 沸石（齐鲁石化公司周村催化剂厂，硅铝比为 5.05，晶胞常数为 2.466nm，氧化铝为 21.2%，氧化钠为 15.8%），在 80 - 95℃条件下，按 $\text{NaY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.25:10$ 的比例，进行稀土交换 40 分钟，过滤、洗涤，干燥、脱水。按 $\text{NaY}:\text{SiCl}_4=1:0.25$ 的比例，用干燥空气携带 SiCl_4 于 450℃反应 60 分钟，用干燥空气吹扫 120 分钟后，洗涤过滤，得到样品，编号 RHSY-2。其物化性质列于表 1 中。

25 实例 3

取 REHY（齐鲁石化公司周村催化剂厂， RE_2O_3 含量 13.4%，其中 La_2O_3 为 10.7 重%， Ce_2O_3 为 2.1 重%，其它稀土氧化物的含量为 0.6 重%，沸石的晶胞常数为 2.469nm，差热差热崩塌温度为 985℃， Na_2O 含量为 4.4 重%）放入反应器中，干燥至水含量小于 5%，按 $\text{REHY}:\text{SiCl}_4=1:0.7$ 的比例，用干燥空气携带 SiCl_4

于 350℃反应 3 小时，用干燥空气吹扫 60 分钟后，洗涤过滤，得到样品，编号 RHSY-3。其物化性质列于表 1 中。

实例 4

将固含量为 85 % 的 NaY 沸石（齐鲁石化公司周村催化剂厂，
5 硅铝比为 4.0，晶胞常数为 2.473nm，氧化铝为 24.8%，氧化钠为 16%），在 80-90℃条件下，按 NaY: RECl₃: H₂O=1: 0.21: 10 的比例，进行稀土交换 60 分钟，干燥为含水量为 <7%，使 RE₂O₃ 的含量为 16%，其中 La₂O₃ 为 4.16%，Ce₂O₃ 为 8.16%，其它稀土氧化物的含量为 3.68%。按 NaY: SiCl₄=1: 0.5 的比例，用干燥空气携带 SiCl₄ 于 300
10 ℃反应 5 小时，用干燥空气吹扫 20 分钟后，洗涤过滤，得到样品，编号 RHSY-4。其物化性质列于表 1 中。RHSY-4 样品，经 800℃/17 小时，100% 水蒸汽老化处理后，其红外光谱测定羟基结构见图 1、酸性变化见图 2。

实例 5

15 将固含量为 85 % 的 REY 沸石（齐鲁石化公司周村催化剂厂生产，RE₂O₃ 含量 18.8%，其中 La₂O₃ 为 14.8 重%，Ce₂O₃ 为 2.9 重%，其它稀土氧化物的含量为 1.1 重%，沸石的晶胞常数为 2.469nm，差热差热崩塌温度为 980℃，Na₂O 含量为 2.7 重%），放入反应器中，干燥至水含量小于 5%，按 REY: SiCl₄=1: 0.8 的
20 比例，用干燥空气携带 SiCl₄ 于 350℃反应 120 分钟，用干燥空气吹扫 20 分钟后，洗涤过滤，得到样品，编号 RHSY-5。其物化性质列于表 1 中。

实例 6

将固含量为 85 % 的 NaY 沸石（齐鲁石化公司周村催化剂厂，
25 硅铝比为 4.0，晶胞常数为 2.473nm，氧化铝为 24.8%，氧化钠为 16%），在 80-90℃条件下，按 NaY: RECl₃: H₂O=1: 0.25: 10 的比例，进行稀土交换 60 分钟，使 RE₂O₃ 的含量为 16%，其中 La₂O₃ 为 4.16%，Ce₂O₃ 为 8.16%，其它稀土氧化物的含量为 3.68%。按 NaY: SiCl₄=1: 0.4 的比例，用干燥空气携带 SiCl₄ 于 300℃反应 4 小时，
30 用干燥空气吹扫 20 分钟后，洗涤过滤，得到样品，编号 RHSY-6。

其物化性质列于表1中。

实例7

将固含量为75%的NaY沸石（齐鲁石化公司周村催化剂厂，硅铝比为5.05，晶胞常数为2.466nm，氧化铝为21.2%，氧化钠为15.8%），在80-95℃条件下，按NaY:RECl₃:H₂O=1:0.20:10的比例，进行稀土交换40分钟，过滤、洗涤。按NaY:SiCl₄=1:0.3的比例，用干燥空气携带SiCl₄于250℃反应60分钟，用干燥空气吹扫120分钟后，洗涤过滤，得到样品，编号RHSY-7。其物化性质列于表1中。

10 对比例1

取REY沸石为对比样品（齐鲁石化公司周村催化剂厂生产，RE₂O₃含量16.6%，其中La₂O₃为12.9重%，Ce₂O₃为2.1重%，其它稀土氧化物的含量为1.1重%，沸石的晶胞常数为2.470nm，差热崩塌温度为980℃，Na₂O含量为2.7重%），其物化性质列于表1中。经800℃/17小时、100%水蒸汽老化处理后，其红外光谱测定羟基结构见图1、酸性变化见图2。

对比例2

取REHY为对比样品（齐鲁石化公司周村催化剂厂，RE₂O₃含量13.6重%，其中La₂O₃为11.4重%，Ce₂O₃为1.9重%，其它稀土氧化物的含量为0.3重%，沸石的晶胞常数为2.469nm，差热崩塌温度为985℃，Na₂O含量为4.4重%），其物化性质列于表1中。经800℃/17小时、100%水蒸汽老化处理后，其红外光谱测定羟基结构见图1、酸性变化见图2。

表1

实例	沸石 编号	初始晶 胞常数 nm	RE_2O_3 w%	Na_2O w%	DTA ℃	平衡晶 胞常数 nm
1	RHSY-1	2.440	4	0.48	1010	2.435
2	RHSY-2	2.455	7	0.43	1020	2.438
3	RHSY-3	2.457	8.9	0.35	1016	2.442
4	RHSY-4	2.460	10	0.49	1018	2.445
5	RHSY-5	2.465	15.0	0.43	1020	2.451
6	RHSY-6	2.459	13.2	0.32	1010	2.448
7	RHSY-7	2.450	11.8	0.30	1001	2.445
对比例1	REY	2.470	16.6	2.7	980	2.430
对比例2	REHY	2.469	13.6	4.4	985	2.426

以下实例说明本发明提供的催化剂的制备过程。

实例 8

- 5 将苏州高岭土 2.0 公斤（中国高岭土公司生产，固含量 83%）加入到 10.7 公斤脱阳离子水中，搅拌 1.5 小时，再加入拟薄水铝石（山东铝厂生产，固含量 65%）0.8 公斤搅拌 1 小时，加入 0.036L HCl（工业级）搅拌 10 分钟，升温 60℃，老化 1 小时，再加入 2 公斤的铝溶胶（山东齐鲁公司催化剂厂生产， Al_2O_3 含量为 21.5%），搅拌 1 小时，加入实例 1 中制备的稀土 Y 型沸石 RHSY-1 1.8 公斤（固含量 80%），搅拌 0.5 小时，喷雾干燥成型，催化剂样品记为 RC-1。催化剂性能列于表 2 中。

对比例 3

本对比例说明 Y 型分子筛为 REUSY 时催化剂的制备过程。

- 15 将苏州高岭土 2.1 公斤（中国高岭土公司生产，固含量 83%）加入到 10.7 公斤脱阳离子水中，搅拌 1.5 小时，再加入拟薄水铝石（山东铝厂生产，固含量 65%）0.65 公斤搅拌 1 小时，加入 0.036L HCl（工业级）搅拌 10 分钟，升温 60℃，老化 1 小时，再

加入 2 公斤的铝溶胶 (山东齐鲁公司催化剂厂生产, Al_2O_3 含量为 21.5%), 搅拌均匀, 加入混合氯化稀土溶液 (RE_2O_3 浓度 285g/l), 加入氨水调 PH 为 3 左右, 搅拌 0.5 小时, 加入分子筛 REUSY (山东齐鲁公司催化剂厂生产, 晶胞常数为 2.450nm, RE_2O_3 为 3w%, Na_2O 为 1.0w%, 固含量 78%), 2.3 公斤, 混合搅拌 0.5 小时, 喷雾干燥成型, 催化剂样品记为 DM-1。催化剂性能列于表 3 中。

实例 9

将苏州高岭土 1.9 公斤 (中国高岭土公司生产, 固含量 83%) 加入到 20 公斤脱阳离子水中, 搅拌 1.5 小时, 再加入拟薄水铝石 (山东铝厂生产, 固含量 65%) 1.5 公斤搅拌 1 小时, 加入: 0.036L 的 HCl (工业级), 搅拌 10 分钟, 升温 60℃, 老化 1 小时, 加入实例 2 制备的 1.9 公斤稀土 Y 型沸石 RHSY-2 (固含量 75%), 搅拌 0.5 小时, 喷雾干燥成型, 催化剂样品记为 RC-2。催化剂性能列于表 2 中。

15 对比例 4

本对比例说明 Y 型分子筛为 REHY 和 REUSY 时催化剂的制备过程。

将苏州高岭土 9.3 公斤 (中国高岭土公司生产, 固含量 83%) 加入到 16 公斤脱阳离子水中, 搅拌 1 小时, 再加入拟薄水铝石 (山东铝厂生产, 固含量 65%) 1.2 公斤搅拌 1 小时, 加入 0.16L HCl (工业级) 搅拌 10 分钟, 升温 60℃, 老化 1 小时, 再加入 1.9 公斤的铝溶胶 (山东齐鲁公司催化剂厂生产, Al_2O_3 含量为 21.5%), 搅拌 0.5 小时, 加入 5.1 公斤水热法制备并交换制得的分子筛 REHY (山东齐鲁公司催化剂厂生产, 晶胞常数为 2.469nm, RE_2O_3 为 8.8w%, Na_2O 为 4.2w%, 固含量 85%), 再加入 2.7 公斤分子筛 REUSY (山东齐鲁公司催化剂厂生产, 晶胞常数为 2.450nm, RE_2O_3 为 3w%, Na_2O 为 1.0w%, 固含量 78%), 混合搅拌 0.5 小时, 喷雾干燥成型, 用脱阳离子水洗涤后, 催化剂样品记为 DM-2。催化剂性能列于表 3 中。

30 实例 10

将苏州高岭土 1.7 公斤（中国高岭土公司生产，固含量 83%）加入到 15 公斤脱阳离子水中，搅拌 1 小时，再加入 4 公斤的铝溶胶（山东齐鲁公司催化剂厂生产， Al_2O_3 含量为 21.5%），搅拌 1 小时，加入实例 3 制备的 1.4 公斤稀土 Y 型沸石 RHSY-3（固含量 85%， RE_2O_3 为 8.9w%， Na_2O 为 0.48w%，差热崩塌温度 1015℃），搅拌 0.5 小时，喷雾干燥成型，催化剂样品记为 RC-3。催化剂性能列于表 2 中。

实例 11

将苏州高岭土 2.2 公斤（中国高岭土公司生产，固含量 83%）加入到 24 公斤脱阳离子水中，搅拌 1.5 小时，加入拟薄水铝石（山东铝厂生产，固含量 65%）1.2 公斤搅拌 1 小时，加入 0.04L HCl（工业级）搅拌 10 分钟，升温 60℃，老化 1 小时，再加入 1.9 公斤的铝溶胶（山东齐鲁公司催化剂厂生产， Al_2O_3 含量为 21.5%），搅拌 0.5 小时，加入实例 4 制备的 2 公斤稀土 Y 型沸石 RHSY-4（固含量 78%），搅拌 1 小时，喷雾干燥成型，催化剂样品记为 RC-4。催化剂性能列于表 2 中。

对比例 5

本对比例说明分子筛为 P-REHY 和 ZRP、粘结剂为铝溶胶和拟薄水铝石的对比催化剂的制备过程。

将苏州高岭土 1.6 公斤（中国高岭土公司生产，固含量 83%）加入到 21 公斤脱阳离子水中，搅拌 1 小时，再加入拟薄水铝石（山东铝厂生产，固含量 65%）1.2 公斤搅拌 1 小时，加入 0.04L HCl（工业级）搅拌 10 分钟，升温 60℃，老化 1 小时，再加入 1.9 公斤的铝溶胶（山东齐鲁公司催化剂厂生产， Al_2O_3 含量为 21.5%），搅拌 1 小时，加入磷稀土氢 Y 沸石 P-REHY-1（山东齐鲁公司催化剂厂生产，晶胞常数为 2.469nm， RE_2O_3 为 8.2w%， Na_2O 为 1.1w%， P_2O_5 为 2.4w%，固含量 85%）1.8 公斤，再加入 ZRP 择型分子筛 0.09 公斤（山东齐鲁公司催化剂厂生产，固含量 90%，Si/Al 50， $Na_2O < 1w\%$ ）混合搅拌 1 小时，喷雾干燥成型，用脱阳离子水洗涤后，催化剂样品记为 DM-3。催化剂性能列于表 3 中。

实例 12

将苏州高岭土 2.2 公斤 (中国高岭土公司生产, 固含量 73%) 加入到 16.7 公斤脱阳离子水中, 搅拌 1 小时, 再加入 4.7 公斤的铝溶胶 (山东齐鲁公司催化剂厂生产, Al_2O_3 含量为 21.5%), 搅拌 1 小时, 加入实例 7 制备的 1.1 公斤稀土 Y 型沸石 RHSY-5 (固含量 78%), 再加入 ZRP 择型分子筛 0.06 公斤 (山东齐鲁公司催化剂厂生产, 固含量 90%, Si/Al 50, $Na_2O < 1 w\%$) 搅拌 1 小时, 喷雾干燥成型, 催化剂样品记为 RC-5。催化剂性能列于表 2 中。

对比例 6

10 本对比例说明分子筛为 P-REHY 和 ZRP 的催化剂的制备过程。

将苏州高岭土 2.2 公斤 (中国高岭土公司生产, 固含量 73%) 加入到 16.7 公斤脱阳离子水中, 搅拌 1 小时, 再加入 4.7 公斤的铝溶胶 (山东齐鲁公司催化剂厂生产, Al_2O_3 含量为 21.5%), 搅拌 1 小时, 加入磷稀土氢 Y 沸石 P-REHY-2 (山东齐鲁公司催化剂厂生产, 晶胞常数为 2.467nm, RE_2O_3 为 9w%, Na_2O 为 1.1w%, P_2O_5 为 2.0w%, 固含量 85%) 2.2 公斤, 再加入 ZRP 择型分子筛 0.06 公斤 (山东齐鲁公司催化剂厂生产, 固含量 90%, Si/Al 50, $Na_2O < 1 w\%$) 搅拌 1 小时, 喷雾干燥成型, 用脱阳离子水洗涤后, 催化剂样品记为 DM-4。催化剂性能列于表 3 中。

实例 13

将苏州高岭土 2 公斤 (中国高岭土公司生产, 固含量 83%) 加入到 15 公斤脱阳离子水中, 搅拌 1 小时, 加入 3.9 公斤的硅溶胶 (北京长虹中学化工厂生产, SiO_2 含量 15.5%), 搅拌均匀, 加入实例 5 制备的 0.72 公斤稀土 Y 型沸石 RHSY-5 (固含量 78%), 搅拌 1 小时, 喷雾干燥成型, 催化剂样品记为 RC-6。催化剂性能列于表 2 中。

实例 14

将苏州高岭土 3.7 公斤 (中国高岭土公司生产, 固含量 73%) 加入到 20 公斤脱阳离子水中, 搅拌 1.5 小时, 再加入拟薄水铝

石(山东铝厂生产,固含量 65%)1.5 公斤搅拌 1 小时,加入 0.25L 的 HCl (工业级),搅拌 10 分钟,升温 60℃,老化 1 小时,加入实例 6 制备的 1.5 公斤稀土 Y 型沸石 RHSY-6 (固含量 78%),搅拌 1 小时,喷雾干燥成型,催化剂样品记为 RC-7。催化剂性能列于表 2 中。

实例 15

将苏州高岭土 2.2 公斤(中国高岭土公司生产,固含量 73%)加入到 12 公斤脱阳离子水中,搅拌 1.5 小时,再加入拟薄水铝石(山东铝厂生产,固含量 65%)1.2 公斤搅拌 1 小时,加入 0.19L 的 HCl (工业级),搅拌 10 分钟,升温 60℃,老化 1 小时,加入实例 7 制备的 0.58 公斤稀土 Y 型沸石 RHSY-7 (固含量 78%),搅拌 1 小时,喷雾干燥成型,催化剂样品记为 RC-8。催化剂性能列于表 2 中。

对比例 8

本对比例说明分子筛为 REHY 的催化剂的制备过程。

将苏州高岭土 2.3 公斤(中国高岭土公司生产,固含量 73%)加入到 20 公斤脱阳离子水中,搅拌 1 小时,再加入拟薄水铝石 1 公斤(山东铝厂生产,固含量 65%)搅拌 1 小时,加入 0.2L HCl (工业级)搅拌 10 分钟,升温 60℃,老化 1 小时,再加入 2.3 公斤的铝溶胶(山东齐鲁公司催化剂厂生产, Al_2O_3 含量为 21.5%),搅拌 0.5 小时,加入 REHY(山东齐鲁公司催化剂厂生产,固含量 83%,晶胞常数为 2.469nm, RE_2O_3 为 8.2w%, Na_2O 为 4.2w%) 2.1 公斤,混合搅拌 1 小时,喷雾干燥成型,用脱阳离子水洗涤后,催化剂样品记为 DM-5。催化剂性能列于表 3 中。

对比例 9

本对比例说明分子筛为 REY 的催化剂的制备过程。

将苏州高岭土 1.6 公斤(中国高岭土公司生产,固含量 85%)加入到 16 公斤脱阳离子水中,搅拌 1 小时,再加入拟薄水铝石(山东铝厂生产,固含量 65%)1.2 公斤搅拌 1 小时,加入 0.16L HCl (工业级)搅拌 10 分钟,升温 60℃,老化 1 小时,再加入 1.9

公斤的铝溶胶(山东齐鲁公司催化剂厂生产, Al_2O_3 含量为 21.5%), 搅拌 0.5 小时, 加入稀土 Y 沸石 REY (山东齐鲁公司催化剂厂生产, 固含量 90%, 晶胞常数为 2.467nm, RE_2O_3 为 13.7w%, Na_2O 为 4.2w%) 2.1 公斤, 混合搅拌 1 小时, 喷雾干燥成型, 脱阳离子水
5 洗涤, 催化剂样品记为 DM-6。催化剂性能列于表 3 中。

实例 16

将苏州高岭土 1.6 公斤 (中国高岭土公司生产, 固含量 73%) 加入到 15 公斤脱阳离子水中, 搅拌 1 小时, 再加入拟薄水铝石 (山东铝厂生产, 固含量 65%) 1.2 公斤搅拌 1 小时, 加入 0.19L HCl
10 (工业级) 搅拌 10 分钟, 升温 60℃, 老化 1 小时, 再加入 0.7 公斤的铝溶胶 (山东齐鲁公司催化剂厂生产, Al_2O_3 含量为 21.5%), 搅拌 0.5 小时, 加入实例 3 制备的固含量 85% 的 RHSY-3 沸石 1.27 公斤, 混合搅拌 1 小时, 喷雾干燥成型, 催化剂样品记为 RC-9。催化剂性能列于表 2 中。

15

表 2

实例	催化 剂	Al_2O_3 w%	RE_2O_3 w%	Na_2O w%	比表 面 m^2/g	氮吸附		磨损 指数
						孔体 积	微孔 体积	
8	RC-1	42.9	1.4	0.17	266	0.184	0.094	0.2
9	RC-2	47.9	2.4	0.12	268	0.192	0.087	1.2
10	RC-3	40.9	3.1	0.16	290	0.181	0.110	0.2
11	RC-4	55	3.5	0.14	212	0.171	0.55	1.4
12	RC-5	49	3.6	0.17	254	0.190	0.080	1.6
13	RC-6	48	3.0	0.09	260	0.184	0.094	1.4
14	RC-7	50	3.2	0.06	270	0.190	0.090	1.2
15	RC-8	48	1.8	0.12	265	0.194	0.98	1.7
16	RC-9	46.6	3.0	0.18	303	0.203	0.089	2.0

表 3

对 比 例	催 化 剂	Al ₂ O ₃ w%	RE ₂ O ₃ w%	Na ₂ O w%	比表面	氮 吸 附		磨 损 指 数
						孔 体 积	微 孔 体 积	
1	DM-1	49.5	1.7	0.35	268	0.178	0.083	2.3
2	DM-2	55	2.5	0.38	263	0.210	0.086	2.4
3	DM-3	51	3.2	0.38	272	0.188	0.073	2.3
4	DM-4	50	3.6	0.32	262	0.199	0.073	1.7
5	DM-5	57	3.2	0.22	260	0.199	0.073	1.8
6	DM-6	57	5.5	0.16	242	0.181	0.067	1.9

以下实例说明本发明催化剂用于各种类型石油烃原料油的裂化性能。

5 实例 17

将本发明催化剂 RC-1、RC-3（稀土 Y 型分子筛含量均为 35 重%）和对比剂 DM-1（分子筛含量为 40 重%）同经 800℃/8h、100%水蒸汽老化处理后，对原料油 I（辽河蜡油，性质见表 4）在反应温度 500℃，空速 12h⁻¹，剂油比 5，注水（占原料）10 重%的条件下，进行固定流化床评价，评价结果见表 5。

表 4

原料油 I	
密度, g/cm^{-3} (20℃)	0.9275
粘度, $\text{mm}^2/(\text{50}^\circ\text{C})$	52.15
(80℃)	14.93
凝固点, $^\circ\text{C}$	28
残炭, w%	0.25
碱性氮, ppm	795
元素分析, w%	
C	86.6
H	12.04
S	0.32
N	1
族组成, w%	
饱和烃	67.5
芳烃	23
胶质	9.5
沥青质	0
减压馏程, $^\circ\text{C}$	
初馏点	265
5%	320
10%	343
30%	398
50%	429
70%	455
90%	504

表 5

催化剂编号		RC-3	RC-1	DM-1
产 品 分 布 w%	干气	2.12	2.01	19.0
	液态烃	14.23	13.04	14.05
	汽油	52.38	49.33	47.15
	柴油	17.36	19.57	19.93
	重油	9.57	13.01	13.57
	焦炭	4.24	3.04	3.40
	转化率	73.07	67.42	66.50
	轻质油收率	69.74	68.90	67.08
	液+汽+柴	84.07	81.94	81.13

从表 5 结果可以看出, 本发明提供的 RC-1 和 RC-3 催化剂重油转化能力强, 未转化重油量均少于对比剂 DM-1, 特别是 RC-3 少于对比剂 DM-1 4 个百分点; 轻质油收率高于对比剂近 1~2 个百分点, 从产品分布看, 在相近转化率条件下, 汽油、焦炭、干气选择性均好于对比剂, 是良好的重油裂化催化剂。

实例 18

将催化剂 RC-1、RC-3 及对比剂 DM-1 同经 800℃/4h、100% 水蒸汽老化处理后, 在反应温度 500℃, 剂油比 5 条件下, 进行固定流化床反应, 原料油 II (武汉混三掺渣油, 性质见表 6), 粗切汽油进行色谱 PNOA 法分析, 其汽油族组成见表 7。

表 6

原料油 II	
密度, g/cm ³ (20℃)	0.9070
粘度, mm ² /s (80℃)	17.17
苯胺点, ℃	95.8
倾直, ℃	43
折光度, 20℃	1.5217
康氏残炭, w%	3.1
碱性氮, ppm	1010
元素分析, w%	
C	86.37
H	12.53
S	0.80
N	0.29
Ni, ppm	7.0
V, ppm	0.8
馏程, ℃	
初馏点	241
10%	347
30%	413
50%	450
70%	493
80%	535
90%	—

表 7

催化剂	正构烷烃 NP	异构烷烃 ZP	烯烃 O	环烷烃 N	芳烃 A	辛烷值 RON
DM-1	5.55	39.41	33.34	8.26	13.34	90.1
RC-1	4.79	51.59	17.3	8.26	18.06	91.4
RC-3	5.51	55.14	12.97	6.26	20.12	90

从表 7 结果可以看出, 本发明提供的催化剂 RC-1 和 RC-3 具有明显的降低汽油中的烯烃含量的作用, 其汽油中烯烃含量分
 5 别可达到 17.3%和 12.97%, 低于对比剂 DM-1 的 33.4%; RC-1 和 RC-3 异构烷烃的含量分别为 51.59%和 55.14%, 高于对比剂的 39.41%, 保持了较高的辛烷值, 是理想的降烯烃催化剂。

实例 19

将本发明提供的催化剂 RC-2 及对比剂 DM-2 同经 800℃/4h、
 10 100%水蒸汽老化处理后, 对原料油 III (辽河鞍山蜡油, 性质见表 8), 在反应温度 510℃, 空速 20h^{-1} , 剂油比 5 条件下, 进行固定流化床评价, 评价结果见表 9。

表 8

原料油 III	
密度, g/cm^{-3} (20℃)	0.9268
粘度, $\text{mm}^2/(\text{100}^\circ\text{C})$	9.072
凝固点, $^\circ\text{C}$	+31
苯胺点, $^\circ\text{C}$	78.5
残炭, w%	0.27
饱和烃, w%	62.0
芳烃, w%	26.6
胶质, w%	11.3
沥青质, w%	0.1
馏程类型	D1160
元素分析, w%	
C	87.03
H	12.15
S	0.26
N	0.28
碱性氮, ppm	865
初馏点	264
5%	320
10%	350
30%	411
50%	444
70%	468
90%	515

表 9

分析项目 \ 催化剂编号		RC-2	DM-2
产品分布 w%	干气	2.0	2.0
	液化气	12.8	14.8
	$C_3 + C_4$	8.0	9.2
	汽油	50.5	47.2
	柴油	21.5	22.0
	重油	7.8	9.1
	焦炭	4.9	4.5
	转化率	70.2	68.5
	RON	89.0	89.4
	正构烷	4.23	4.39
	异构烷	43.23	40.49
	烯烃	19.05	25.04
	环烷	8.23	9.43
	芳烃	25.28	20.65
	MA	82	77

从表 9 可以看出, 本发明提供的催化剂 RC-2 (分子筛含量为 32 重%) 相比于对比剂 DM-2 (两种分子筛, 含量为 41 重%), 重油转化能力强, 轻质油收率高于对比剂近 2.8 个百分点, 在汽油辛烷值相当情况下, 烯烃含量降低了 6 个百分点, 具有降烯烃性能。

实例 20

将本发明提供的催化剂 RC-2、RC-9 及对比剂 DM-2 同经 800 °C/12h、100%水蒸汽老化处理后, 在反应温度 500 °C, 空速 10h⁻¹, 剂油比 6 条件下, 对一种劣质化的原料油 IV (辽河蜡油: 辽河焦蜡: 大庆减渣=55: 20: 25, 性质见表 10), 进行固定流化床评价, 结果见表 11。

将 RC-9、DM-2 催化剂进行固定流化床粗切汽油 PNOA 分析, 见表 12。

表 10

原料油 IV	
密度, g/cm^{-3} (20℃)	0.9213
残炭, w%	23
凝固点, ℃	33.0
粘度, $\text{mm}^2/(\text{s})$ (80℃)	14.00
折光指数, (70℃)	1.4974
苯胺点, ℃	97.2
元素分析, w%	
C	86.86
H	12.29
S	0.24
N	0.31
族组成, w%	
饱和烃	56.0
芳烃	27.8
胶质	16.2
沥青质	0.0
金属含量, m%	
Fe	5.0
Ni	3.6
Cu	<0.1
V	<0.1
Ca	2.5
减压馏程, ℃	
初馏点	212
5%	329
10%	363
30%	422
50%	458
70%	518

表 11

催化剂编号	RC-2	RC-9	DM-2
重时空速, h^{-1}	10.0	9.8	9.8
$\text{H}_2\text{-C}_2$	2.01	2.01	1.69
$\text{C}_3\text{-C}_4$	14.64	13.91	15.33
汽油 ($\text{C}_5\text{-221}^\circ\text{C}$)	54.94	57.80	52.86
柴油 (221-300 $^\circ\text{C}$)	12.92	11.52	12.97
重油 (重油 $^\circ\text{C}$)	8.15	7.04	9.73
焦炭	7.34	7.72	7.42
转化率, w%	78.93	81.44	77.30
轻质油收率, w%	67.86	69.32	65.83
产品选择性			
$\text{H}_2\text{-C}_2$, 转化率	0.026	0.025	0.022
$\text{C}_3\text{+C}_4$, 转化率	0.185	0.171	0.198
汽油, 转化率	0.696	0.710	0.684
焦炭, 转化率	0.093	0.095	0.096
辛烷值 (色谱法)			
MON	78.7	78.1	78.6
RON	89.4	88.6	89.1

从表 11 结果看, 在催化剂载体相同, 本发明提供的催化剂 RC-2、RC-9 分子筛含量 (分别为 32% 和 35%) 低于 DM-2 (41%) 的情况下, 其重油裂化能力均强于对比剂 DM-2, 且轻质油收率高于对比剂近 2~3.5 个百分点, 汽油和焦炭选择性均好于对比剂。

表 12

汽油族组成, w%	烷烃	烯烃	环烷烃	芳烃
催化剂				
DM-2	38.49	26.12	10.30	25.09
RC-9	42.55	22.59	9.65	25.21

从表 12 可以看出, 本发明提供的催化剂在原料油劣质化条件下也具有烃降烯烃性能。

5 实例 21

将本发明提供的催化剂 RC-4 及对比剂 DM-5、DM-6 同经 800 °C/4h、100%水蒸汽老化处理后, 在温度 520 °C; 空速 30h^{-1} , 剂油比 4 反应条件下对原料油 V (大庆常渣: 阿曼 = 20: 80) 进行固定流化床评价, 结果见表 13。

10

表 13

分析项目 \ 催化剂编号		RC-4	DM-5	DM-6
分子筛	类型	RHSY	REHY	REY
	相对含量, %	35	35	35
	RE ₂ O ₃ , w%	3.5	2.8	5.5
产品分布 w%	干气	1.6	2.0	1.9
	液态烃	12.0	12.4	11.7
	汽油	49.2	48.2	49.0
	柴油	21.4	20.8	21.1
	重油	9.6	9.5	9.0
	焦炭	5.7	6.6	6.7
	转化率	68.5	69.2	69.3
	汽+柴	70.6	69	70.1
	汽+柴+液	82.6	81.4	81.8
	RON	88.3	89.5	89.9
	烯烃	25.82	27.65	23.69

从表 13 结果看出, 本发明提供的催化剂与含 REHY 的 DM-5 和含 REY 的 DM-6 相比, 在转化率基本相同情况下, 在轻质油收率较高, 具有降烯烃性能, 其突出特点是焦炭选择性好。

实例 22

将本发明提供的催化剂 RC-4 及对比剂 DM-3 (专用降烯烃催化剂) 同经 800℃/8h、100%水蒸汽老化处理后, 在反应温度 500℃, 空速 30h⁻¹, 剂油比 4 条件下, 对原料油 VI (大庆常渣, 性质见表 14), 进行固定流化床评价, 结果见表 15。

表 14

原料油 VI	
密度, g/cm^{-3} (20℃)	0.8906
粘度, $\text{mm}^2/(\text{80}^\circ\text{C})$	44.18
$\text{mm}^2/(\text{80}^\circ\text{C})$	24.84
凝固点, $^\circ\text{C}$	43
苯胺点, $^\circ\text{C}$	>105
康氏残炭, w%	4.3
碳氧比, mol/mol	0.55
溴价, gBr/100g	3.6
折光指数, n_D^{20}	1.4957
元素分析, w%	
C	86.54
H	13.03
S	0.3
N	0.13
族组成, w%	
饱和烃	51.2
芳烃	29.7
胶质	18.3
沥青质	0.8
馏程, $^\circ\text{C}$	
初馏点	
5%	282
10%	351
30%	370
50%	482
70%	353

表 15

分析项目 \ 催化剂编号	RC-4	DM-4
RE ₂ O ₃ , w%	3.2	3.6
液态烃	11.2	15.5
汽油	51.9	50.1
柴油	19.5	19.1
重油	8.9	7.3
焦炭	7.6	7.5
转化率	71.1	73.1
汽油+柴油	71.4	69.2
RON	86.3	89.0
正构烷	5.30	4.28
异构烷	45.61	43.05
烯烃	28.33	33.95
环烷	10.64	9.70
芳烃	10.12	9.03
MA	69	73

从表 15 看，表明本发明催化剂 RC-4 在分子筛含量低于对比剂 DM-4 5 个百分点且不含 ZRP 分子筛的情况下，其重油转化能力强，轻质油收率高于对比剂近 2 个百分点，烯烃含量较对比剂降低 5 个百分点，具有降烯烃性能。

实例 23

将本发明催化剂 RC-5、RC-6、RC-7 及对比剂 DM-3 同经 800℃/17h、100%水蒸汽老化处理后，经重油微反评价，结果见表 16。

表 16

分析项目 \ 催化剂编号		RC-5	RC-6	RC-7	DM-3
分子筛含量 (相对值)		0.60	0.75	0.60	基准*
产 品 分 布 w%	气体	19.8	19.5	19.0	23.4
	汽油	53.0	53.2	54.8	47.5
	柴油	187.4	16.9	16.6	17.1
	焦炭	1.6	1.6	1.7	1.5
	重油	8.2	8.8	7.9	10.5
	转化率	74.4	74.3	75.5	72.4
轻质油收率		70.4	70.1	71.4	64.6
C_4^0/C_4^-		1.19	1.05	1.0	0.81

*: 基准为 40%。

从表 16 的结果表明, 本发明提供的催化剂, 在沸石含量明显低于对比剂时, 仍有好的重油转化能力, 轻质油收率高于对比剂 5.5~6.8 个百分点, 特别是氢转移活性指数 $\Sigma C_4^0/\Sigma C_4^-$ 均高于对比剂, 这表明本发明催化剂的降烯烃性能优于常规的降烯烃催化剂。

实例 24

10 将本发明提供的催化剂 RC-1、RC-9 与对比剂 DM-4 在同一条件下 800℃/4h、800℃/8h、800℃/17h、100%水蒸汽老化处理后, 经氮吸附 BET 比表面测定结果作图 3。

从附图 3 可以看到, 本发明催化剂比表面保留度高, 表明本发明催化剂具有好的水热稳定性。

15 实例 23

将本发明提供的催化剂 RC-1、RC-2、RC-3、RC-4 与对比剂 DM-2、DM-5、DM-6 同在 800℃/17h、100%水蒸汽老化处理后, 用 X 光衍射仪测定催化剂中沸石的平衡晶胞常数, 结果见表 17。

表 17

催化剂编号		轻油微反活, MAT	平衡晶胞常数, nm
实 例	RC-1	62	2.437
	RC-2	64	2.438
	RC-3	65	2.444
	RC-4	66	2.446
	RC-5	63	2.448
	RC-6	69	2.453
	RC-7	66	2.449
	RC-8	68	2.446
	RC-9	64	2.445
对 比 例	DM-2	53	2.425
	DM-3	49	2.427
	DM-4	50	2.425
	DM-5	57	2.427
	DM-6	59	2.430

从表 17 结果看出, 本发明提供的催化剂晶胞常数均大于 2.435nm, 而对比剂的晶胞常数均 < 2.432nm, 表明本发明提供的
5 催化剂具有好的水热稳定性和结构稳定性。

权 利 要 求

1、一种含稀土 Y 型沸石的石油烃裂化催化剂，其特征在于所述稀土 Y 型沸石中，以 RE_2O_3 计，晶内稀土含量为 4~15 重%，
5 初始晶胞常数为 2.440~2.465nm，催化剂经 800℃/17 小时、100% 水蒸汽老化后的平衡晶胞常数大于 2.435nm。

2、按照权利要求 1 的催化剂，其特征在于所述稀土 Y 型沸石中，以 RE_2O_3 计，晶内稀土含量为 6~12 重%。

3、按照权利要求 1 的催化剂，其特征在于所述稀土 Y 型沸
10 石初始晶胞常数为 2.445~2.460 nm，平衡晶胞常数大于 2.440nm。

4、按照权利要求 3 的催化剂，其特征在于所述稀土 Y 型沸石初始晶胞常数为 2.450~2.458 nm，平衡晶胞常数大于 2.445nm。

15 5、按照权利要求 1~4 之一的催化剂，其特征在于所述稀土 Y 型沸石中，氧化钠含量小于 1.0 重%。

6、按照权利要求 5 的催化剂，其特征在于所述稀土 Y 型沸石中，氧化钠含量小于 0.5 重%。

7、按照权利要求 1~4 之一的催化剂，其特征在于所述稀土
20 Y 型沸石中，硅铝比为 6~20。

8、按照权利要求 7 的催化剂，其特征在于所述稀土 Y 型沸石中，硅铝比为 8~15。

9、按照权利要求 1~4 之一的催化剂，其特征在于所述稀土 Y 型沸石的差热崩塌温度>1000℃。

25 10、按照权利要求 9 的催化剂，所述差热崩塌温度为 1000~1056℃。

11、按照权利要求 1 的催化剂，其特征在于所述稀土 Y 型沸石含量为 10~50 重%。

12、按照权利要求 11 所述催化剂，其特征在于所述稀土 Y
30 型沸石含量为 15~40 重%。

13、按照权利要求 12 所述催化剂，其特征在于所述稀土 Y 型沸石含量为 15~35 重%。

14、按照权利要求 1 所述催化剂，其特征在于含有与所述稀土 Y 型沸石重量比为 0.01~0.5 的 MFI 结构沸石。

5 15、制备权利要求 1 所述石油烃裂化催化剂的方法，其特征在于该方法含有如下步骤：

(1) 将含稀土的 Y 型沸石进行干燥处理，使其水含量低于 10 重%后，按照四氯化硅：Y 型沸石 = 0.1~0.9: 1 的重量比，通入干燥空气携带的四氯化硅气体，在温度 150~600℃下，反应 10 分钟至 6 小时，反应后，用干燥空气吹扫 5 分钟至 2 小时，用脱阳离子水洗涤除去沸石中残存的可溶性副产物。

(2) 将 10~50 重%步骤 (1) 得到的稀土 Y 型沸石、10~60 重%的粘结剂和 2~75 重%的粘土混合打浆，喷雾干燥成型。

15 16、按照权利要求 15 所述方法，其特征在于步骤 (1) 中所述含稀土的 Y 型沸石选自 REHY、REY 的工业产品或 NaY 沸石经稀土交换后经或不经干燥所得的产物。

17、按照权利要求 16 所述方法，其特征在于所述 REHY 工业产品的稀土含量以 RE_2O_3 计为 6~16 重%， Na_2O 含量大于 4 重%。

20 18、按照权利要求 16 所述方法，其特征在于所述 REY 工业产品的稀土含量以 RE_2O_3 计为 10~20 重%， Na_2O 含量大于 2 重%。

19、按照权利要求 16 所述方法，其特征在于所述 NaY 沸石经稀土交换的过程是：将硅铝比大于 3.5 的 NaY 沸石与氯化稀土水溶液按照 $NaY: RECl_3: H_2O = 1: 0.1 \sim 0.25: 5 \sim 10$ 的重量比，在 $pH > 3.5$ ，温度 80~90℃的条件下，进行稀土交换 30~60 分钟。

25 20、按照权利要求 15 所述方法，其特征在于步骤 (1) 中所述含稀土 Y 型沸石进行干燥处理后的水含量低于 5 重%。

21、按照权利要求 15 所述方法，其特征在于步骤 (1) 中所述反应温度为 200~500℃。

30 22、按照权利要求 15 所述方法，其特征在于所述稀土 Y 型沸石为 15~40 重%。

23、按照权利要求 15 所述方法，其特征在于所述粘结剂为 15 ~ 40 重 %。

24、按照权利要求 15 所述方法，其特征在于所述粘土为 20 ~ 60 重 %。

5 25. 按照权利要求 15 或 23 所述方法，其特征在于所述粘结剂选自拟薄水铝石、铝溶胶、硅溶胶、磷铝胶中的一种或其中两种或两种以上的组合。

10 26、按照权利要求 23 所述方法，其特征在于所述粘结剂为拟薄水铝石和铝溶胶的双铝粘结剂，它们的重量比为 10 ~ 40: 0 ~ 30。

27、按照权利要求 26 所述方法，其特征在于所述拟薄水铝石和铝溶胶的重量比为 15 ~ 25: 2 ~ 25。

28、按照权利要求 26 或 27 所述方法，其特征在于所述采用双铝粘结剂时，酸化拟薄水铝石的酸铝重量比为 0.1 ~ 0.6。

15 29、按照权利要求 28 所述方法，其特征在于所述酸铝重量比为 0.15 ~ 0.35。

30、按照权利要求 15 或 24 所述方法，其特征在于所述粘土为裂化催化剂基质常用的粘土。

20 31、按照权利要求 30 所述方法，其特征在于所述粘土选自高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硼润土或海泡石。

32、权利要求 1 的催化剂用于渣油加工的用途。

33、按照权利要求 32 的用途，所述渣油选自全常压渣油、馏分油掺常压渣油或馏分油掺减压渣油。

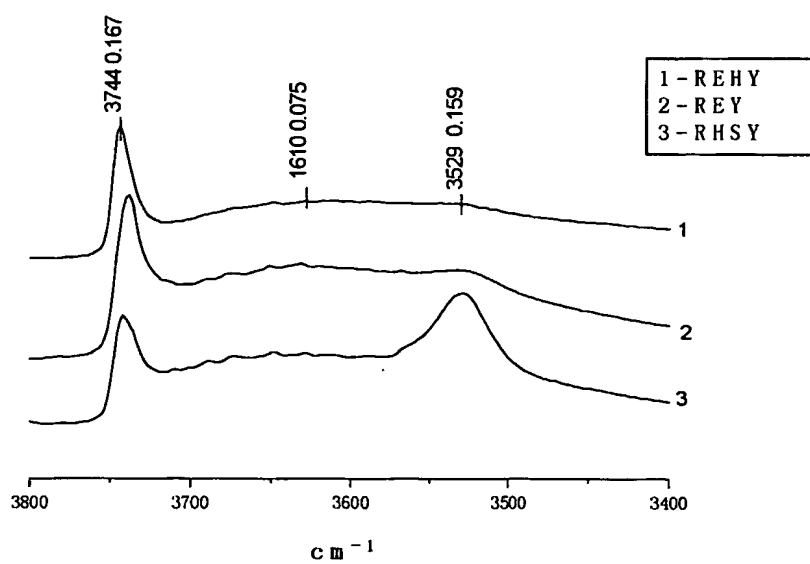


图 1

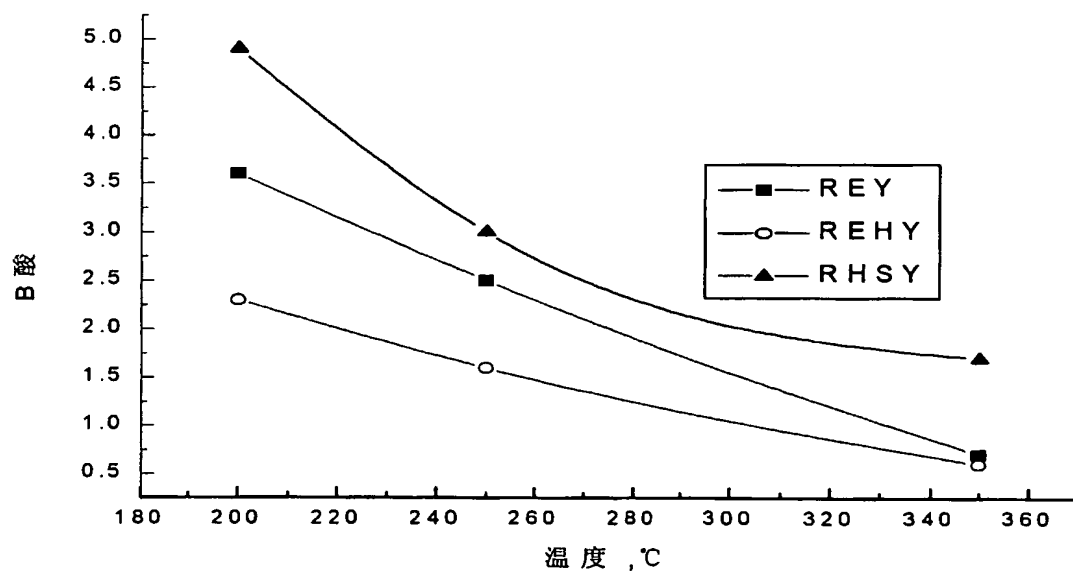


图 2

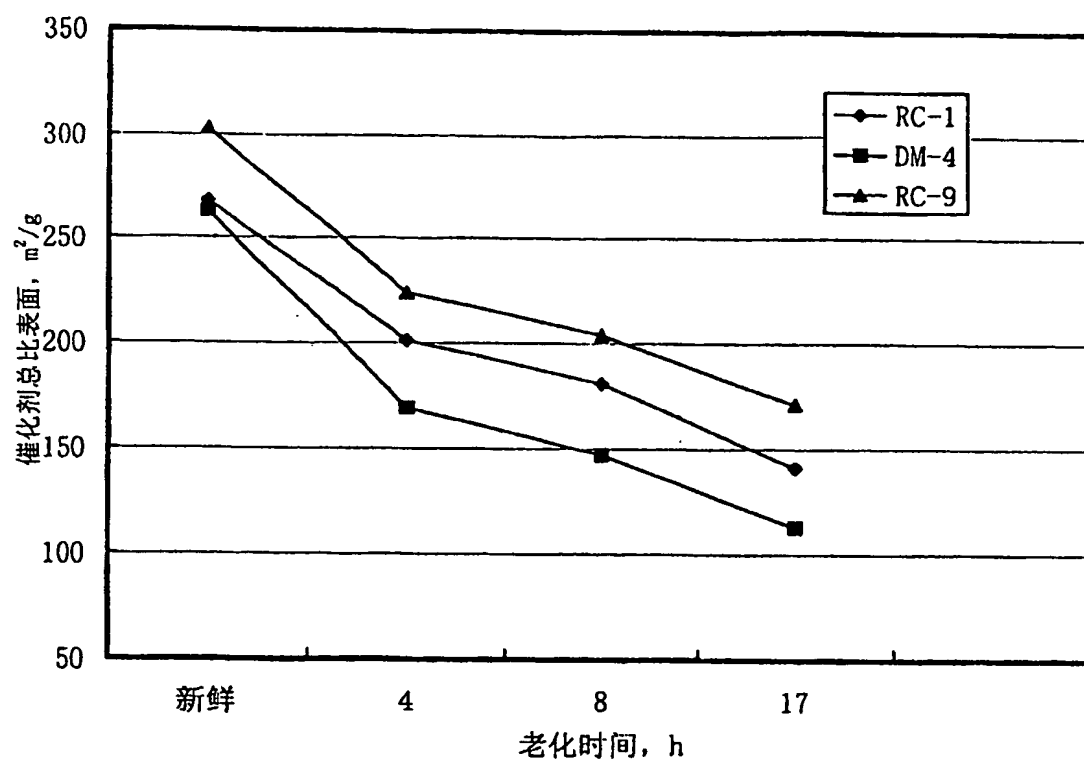


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN03/00910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J29/08 B01J37/00 C01B39/24 C10G47/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C01B C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, PAJ, EPODOC, CNPAT, CNKI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN, A, 1382631 (CHINA PETRO-CHEM CORP ETAL) 04. Dec. 2002 (04. 12. 02) , claims 1-3, page 4, line 23—page 5, line18	1-13, 15-24
PY		14, 25—33
PX	CN, A, 1382525 (CHINA PETRO-CHEM CORP ETAL) 04. Dec. 2002 (04. 12. 02) , claims 1-7	15—24
PY		25—33

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22.Dec. 2003 (22.12.03)

Date of mailing of the international search report

05 · FEB 2004 10 5 · 02 · 2004

Name and mailing address of the ISA/CN
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Telephone No. 86-10-62084797



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN03/00910

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN, A, 1325940(CHINESE PETRO CHEM GROUP CO ETAL) 12.Dec.2002 Claims 7—9, 12	14, 25—33
A	CN, A, 1127161 (PETROCHEMICAL SCI INST CHINESE PETROLEUM) 24.July.1996 (24. 07. 96) , whole document	1-33
A	US, A, 5705142 (COSMOL OIL CO LTD ETAL) 06.Jan.1998 (06.01.98), whole document	1-33
A	US, A, 4632749 (UOP INC) 30.Dec.1986 (30.12.86), whole document	1-33
A	JP, A, 4059616 (COSMO OIL CO LTD ETAL) 26.Feb.1992 (26.02.92), whole document	1-33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN03/00910

CN 1382631 A	04.12.02	US2003064881A1	03.04.03
		WO02087758 A1	07.11.02
CN1382525 A	04.12.02	US2003064881A1	03.04.03
		WO02087758 A1	07.11.02
CN1325940 A	12.12.01	NONE	
CN1127161 A	24.07.96	NONE	
US5705142 A	06.01.98	US5646082 A	08.07.97
US4632749 A	30.12.86	EP0122063 A	17.10.84
		AU2558984 A	20.09.84
		JP59177138 A	06.10.84
		EP0122063 B	28.05.86
		DE3460173G	03.07.86
		CA1209117 A	05.08.86
		JP2038258B	29.08.90
JP4059616A	26.02.92	NL193830B	01.08.00
		NL9101147 A	16.01.92
		JP4305 248 A	28.10.92
		US5227352 A	13.07.93
		JP2544317B2	16.10.96
		JP2651472B2	10.09.97

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN03/00910

A. 主题的分类

IPC 7 B01J29/08, 37/00, C01B39/24, C10G47/02

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

IPC 7 B01J C01B C10G

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

WPI, PAJ, EPODOC, CNPAT, CNKI

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
PX	CN, A, 1382631 (中国石油化工股份有限公司 等) 2002 年 12 月 4 日 (04. 12. 02), 权利要求 1-3, 说明书第 4 页第 23 行—第 5 页 18 行	1-13, 15-24
PY		14, 25—33
PX	CN, A, 1382525 (中国石油化工股份有限公司 等) 2002 年 12 月 4 日 (04. 12. 02), 权利要求 1—7	15—24
PY		25—33
Y	CN, A, 1325940(中国石油化工集团公司 等) 2001 年 12 月 12 日 权利要求 7—9, 12	14, 25—33
A	CN, A, 1127161 (中国石油化工总公司石油化工科学研究院) 1996 年 7 月 24 日 (24. 07. 96), 说明书全文	1-33

☒ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

“A” 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

“L” 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性

“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

22.12 月 2003 (22.12.03)

国际检索报告邮寄日期

05 · 2月 2004 (05 · 02 · 2004)

国际检索单位名称和邮寄地址

ISA/CN

中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号: 86-10-62019451

受权官员



电话号码: 86-10-62084797

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN03/00910

C(续). 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
A	US, A, 5705142 (Cosmo oil 公司)1998 年 1 月 6 日(06.01.98), 说明书全文	1-33
A	US, A, 4632749 (UOP 公司) 1986 年 12 月 30 日(30.12.86), 说明书全文	1-33
A	JP, A, 4059616 (Cosmo oil 公司等) 1992 年 2 月 26 日(26.02.92), 说明书全文	1-33

国际检索报告
关于同族专利成员的情报

国际申请号
PCT/CN03/00910

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
CN 1382631 A	04.12.02	US2003064881A1	03.04.03
		WO02087758 A1	07.11.02
CN1382525 A	04.12.02	US2003064881A1	03.04.03
		WO02087758 A1	07.11.02
CN1325940 A	12.12.01	-----	
CN1127161 A	24.07.96	-----	
US5705142 A	06.01.98	US5646082 A	08.07.97
US4632749 A	30.12.86	EP0122063 A	17.10.84
		AU2558984 A	20.09.84
		JP59177138 A	06.10.84
		EP0122063 B	28.05.86
		DE3460173 G	03.07.86
		CA1209117 A	05.08.86
		JP2038258 B	29.08.90
JP4059616A	26.02.92	NL193830 B	01.08.00
		NL9101147 A	16.01.92
		JP4305248 A	28.10.92
		US5227352 A	13.07.93
		JP2544317B2	16.10.96
		JP2651472B2	10.09.97